

18.07.00

JP 00/4007

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 12 SEP 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月21日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第174758号

出願人

Applicant (s):

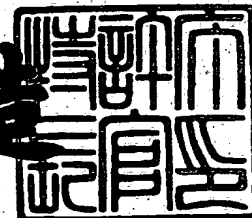
株式会社東芝

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-306651

【書類名】 特許願

【整理番号】 DTY99-030

【提出日】 平成11年 6月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/00

【発明の名称】 電子機能材料の再生方法とそれを用いた再生電子機能材料

【請求項の数】 26

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝  
横浜事業所内

    【氏名】 酒井 亮

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝  
横浜事業所内

    【氏名】 白川 康博

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

    【識別番号】 100077849

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 須山 佐一

    【電話番号】 03-3254-1039

【手数料の表示】

    【納付方法】 予納

    【予納台帳番号】 014395

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

---

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子機能材料の再生方法とそれを用いた再生電子機能材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子部品の製造工程で生じた廃材または廃電子部品から電子機能材料を回収する工程と、前記回収した電子機能材料を精製して、粉体状の電子機能材料を再生する工程とを有する電子機能材料の再生方法において、

前記回収した電子機能材料を精製する過程で、前記粉体状電子機能材料を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記粉体状電子機能材料から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴とする電子機能材料の再生方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の電子機能材料の再生方法において、

前記粉体状電子機能材料の平均粒径に対して粒径が 250% 以上の前記粗大粒子、および前記粉体状電子機能材料の平均密度に対して密度が 120% 以上の前記高密度粒子の少なくとも一方を取り除くように、前記分離除去工程を実施することを特徴とする電子機能材料の再生方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の電子機能材料の再生方法において、

前記分離除去工程で、前記電子機能材料の凝集体、前記電子機能材料と他材料との結合体、および不純物粒子から選ばれる少なくとも 1 種の粒子を取り除くことを特徴とする電子機能材料の再生方法。

【請求項 4】 請求項 2 記載の電子機能材料の再生方法において、

前記粉体状電子機能材料の平均粒径に対して粒径が 50% 以下の微小粒子、および前記粉体状電子機能材料の平均密度に対して密度が 75% 以下の低密度粒子の少なくとも一方を同時に取り除くように、前記分離除去工程を実施することを特徴とする電子機能材料の再生方法。

【請求項 5】 電子部品の製造工程で生じた廃材または廃電子部品から電子機能材料を回収する工程と、前記回収した電子機能材料を精製して、粉体状の電子機能材料を再生する工程とを有する電子機能材料の再生方法において、

前記回収した電子機能材料を精製する過程で、前記粉体状電子機能材料を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記粉体状電子機能

材料から微小粒子および低密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴とする電子機能材料の再生方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の電子機能材料の再生方法において、

前記粉体状電子機能材料の平均粒径に対して粒径が 50%以下の前記微小粒子、および前記粉体状電子機能材料の平均密度に対して密度が 75%以下の前記低密度粒子の少なくとも一方を取り除くように、前記分離除去工程を実施することを特徴とする電子機能材料の再生方法。

【請求項 7】 電子部品の製造工程で生じた廃材または廃電子部品から回収、再生した粉体状の再生電子機能材料であって、

前記粉体の平均粒径に対して粒径が400%以上の粗大粒子、および前記粉体の平均密度に対して密度が150%以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴とする再生電子機能材料。

【請求項 8】 請求項 7 記載の再生電子機能材料において、

前記粗大粒子は、前記電子機能材料の凝集体、前記電子機能材料と他材料との結合体、および不純物粒子から選ばれる少なくとも 1 種の粒子であることを特徴とする再生電子機能材料。

【請求項 9】 請求項 7 記載の再生電子機能材料において、

前記粉体の平均粒径に対して粒径が 15%以下の微小粒子、および前記粉体の平均密度に対して密度が 50%以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴とする再生電子機能材料。

【請求項 10】 電子部品の製造工程で生じた廃材または廃電子部品から回収、再生した粉体状の再生電子機能材料であって、

前記粉体の平均粒径に対して粒径が 15%以下の微小粒子、および前記粉体の平均密度に対して密度が 50%以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴とする再生電子機能材料。

【請求項 11】 電子管の製造工程で生じた余剰の蛍光体スラリーまたは廃電子管から蛍光体を回収する工程と、前記回収した蛍光体を精製して、蛍光体粉末を再生する工程とを有する蛍光体材料の再生方法において、

前記回収した蛍光体を精製する過程で、前記蛍光体粉末を構成する粒子の粒径

または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記蛍光体粉末から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴とする蛍光体材料の再生方法。

【請求項 12】 請求項 11 記載の蛍光体材料の再生方法において、前記分離除去工程で、前記蛍光体粉末から微小粒子および低密度粒子の少なくとも一方を同時に分離除去することを特徴とする蛍光体材料の再生方法。

【請求項 13】 請求項 11 記載の蛍光体材料の再生方法において、前記電子管は陰極線管または蛍光ランプであることを特徴とする蛍光体材料の再生方法。

【請求項 14】 電子管の製造工程で生じた余剰の蛍光体スラリーまたは廃電子管から回収、再生した粉末状の再生蛍光体材料であって、

粒径が  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子および密度が  $7\text{g}/\text{cm}^3$  以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴とする再生蛍光体材料。

【請求項 15】 請求項 14 記載の再生蛍光体材料において、粒径が  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子および密度が  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴とする再生蛍光体材料。

【請求項 16】 請求項 14 記載の再生蛍光体材料において、前記電子管は陰極線管または蛍光ランプであることを特徴とする再生蛍光体材料。

【請求項 17】 蛍光体原料を融剤と混合して焼成した後、前記焼成物を洗浄および乾燥して蛍光体粉末を製造するにあたり、

前記蛍光体粉末を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記蛍光体粉末から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴とする蛍光体粉末の製造方法。

【請求項 18】 粒径が  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子および密度が  $7\text{g}/\text{cm}^3$  以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴とする蛍光体粉末。

【請求項 19】 請求項 18 記載の蛍光体粉末において、

粒径が  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子および密度が  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴とする蛍光体粉末。

【請求項 20】 二次電池の製造工程で生じた廃電極または廃二次電池から正極活物質を回収する工程と、前記回収した正極活物質を精製して、粉体状の正極活物質を再生する工程とを有する二次電池用正極活物質の再生方法において、

前記回収した正極活物質を精製する過程で、前記粉体状正極活物質を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記粉体状正極活物質から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴とする二次電池用正極活物質の再生方法。

【請求項 21】 請求項 20 記載の二次電池用正極活物質の再生方法において、

前記分離除去工程で、前記粉体状正極活物質から微小粒子および低密度粒子の少なくとも一方を同時に分離除去することを特徴とする二次電池用正極活物質の再生方法。

【請求項 22】 二次電池の製造工程で生じた廃電極または廃二次電池から回収、再生した粉体状の再生正極活物質であって、

粒径が  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子および密度が  $7\text{g}/\text{cm}^3$  以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴とする再生正極活物質。

【請求項 23】 請求項 22 記載の再生正極活物質において、

粒径が  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子および密度が  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴とする再生正極活物質。

【請求項 24】 二次電池用正極活物質の原料粉末を所望の比率で混合し、この混合物を焼成して粉体状の正極活物質を製造するにあたり、

前記粉体状正極活物質を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記粉体状正極活物質から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一

方を分離除去する工程を実施することを特徴とする二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 25】 二次電池用の正極活物質であって、粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子および密度が $7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴とする正極活物質。

【請求項 26】 請求項 25 記載の正極活物質において、  
粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子および密度が $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴とする正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種の電子機能材料の再生方法とそれを用いた再生電子機能材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の資源の枯渇化や環境汚染などに関連して、電器製品のリサイクルへの要求が高まっている。その中で、各種電器機器に使用されている電子機能材料には、一般的に高価な金属材料を用いているため、以前より回収（リサイクル）の必要性が論じられており、また実際に回収、再使用することが試みられている。また、特定家庭用機器再商品化法（家電リサイクル法）が施行され、電子機器の一部を回収、再利用する方向に進んでいる。

【0003】

電子機能材料については、各種電子部品（または電子機器）の製造過程で多くの廃材が生じることから、これらを一括回収することによって、効率よく電子機能材料を再生することができる。例えば、陰極線管の蛍光膜は、赤色、緑色および青色の蛍光体を分散させた各スラリーを順に塗布し、これらを露光、現像することにより形成されている。この際、未硬化の蛍光体スラリーが余剰スラリーとして多量に発生するため、この余剰スラリーから蛍光体を回収し、さらに精製し



て再生蛍光体として再利用することが試みられている。この際、例えば酸硫化物系の蛍光体（例えば  $Y_2O_2S:Eu$ ）では、一旦酸化物（例えば  $Y_2O_3$ ）の形にした後、再度付活剤を含む酸硫化物を合成することが行われている。

## 【0004】

また、リチウムイオン電池などの二次電池の製造工程においては、例えば正極活物質（ $LiCoO_2$  など）を導電材や結合剤と共に Al 箔などに塗布して正極を作製している。この際、条件だしや規定サイズへの裁断などによって、正極活物質が付着した廃電極が大量に発生する。また、使用済みの二次電池も大量に発生する。 $LiCoO_2$  を主体とする正極材料は非常に高価であることから、廃電極や廃電池を溶かして例えば Co を回収および精製し、一旦原料の  $Co_3O_4$  などの形にした後、再度  $LiCoO_2$  などを合成している。

## 【0005】

上述したような方法は、回収された廃材を合成前の原料まで化学的に変化させることから、ここでは化学再生（化学回収）と呼ぶ。この方法では、再利用しようとする電子機能材料を原料から再度合成しなければならず、再生コストが高くなるという問題がある。例えば、二次電池の正極は、正極活物質を炭素を主体とした導電材、微量添加物、結合剤と共に混合し、これを Al 箔上に塗布して作製しているため、これらから Co のみを化学的に分離する際に、他の元素の分離が難しく、また再度の合成に要するコストもかかるため、処理費用が高価になるというような問題がある。

## 【0006】

これに対して、上記したような原料の分離および再度の合成を行うことなく、電子機能材料を再生する試みがなされている。例えば、陰極線管などの電子管製造工程で回収された蛍光体スラリーに、次亜塩素酸塩や過ヨウ素酸塩による洗浄、アンモニア水によるカーボン除去、酸による洗浄、温水による洗浄などを行って混合物や不純物を除去し、処理後のスラリーをろ過して固形分を取り出し乾燥することによって、直接再生蛍光体を得ることが試みられている。

## 【0007】

また、二次電池の廃電極においては、正極材料が塗布された Al 箔（廃電極）

を、Alが溶解せずにかつ $\text{LiCoO}_2$ が分解しない温度で熱処理することによって、Al箔から正極材料を剥離させると共に、導電材や結合剤などの成分を分解除去し、 $\text{LiCoO}_2$ を直接回収することが提案されている（特開平10-8150号公報参照）。

#### 【0008】

このような回収、再生方法を、合成前の原料まで化学的に変化させて回収する化学再生（化学回収）と区別するために、ここでは物理再生（物理回収）と呼ぶ。物理再生は化学再生に比べて、電子機能材料の再生に要する処理コストが低いという利点があり、実用上極めて有利である。

#### 【0009】

物理再生の一般的な工程としては、まず各種電子部品（または電子機器）の廃材から目的とする粉状、スラリー状、塗布膜状などの電子機能材料を回収する。例えば、再生目的の電子機能材料が塗布膜状である場合には、それを基板などから剥がしとる。次いで、電子機能材料を剥がしとった基板などの粗大な異物を分離除去し、さらに洗浄で除去可能な異物や不純物を除去する。また、必要に応じて熱処理や酸もしくはアルカリ処理などを施し、これらの処理で除去可能な異物や不純物を除去する。さらに、篩分けや乾燥などを施すことによって、合成処理を行うことなく粉体状の再生電子機能材料が得られる。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記した物理再生においては、各種の処理工程を経ても電子機能材料の特性を劣化させないことが必要とされるが、実際には分離が難しい異物の混入、剥離工程や熱処理工程での熱による脆化に起因する微粉化、結合剤成分などの残留による凝集粗大塊の混入などによって、再生電子機能材料の特性が劣化してしまうことが問題になっている。

#### 【0011】

例えば、上述した二次電池用正極活物質の物理的な再生方法では、Al箔などから正極材料を剥がす工程、導電材や結合剤を分解除去する工程、篩分け工程などの各工程で、Al箔や熱処理炉の内壁などからのコンタミが不純物として混入

するおそれ大きい。また、この方法では導電材や結合剤を完全に除去することが難しいため、再生材料中に活物質の凝集体が多く存在する。このような再生活物質を使用して二次電池を作製すると、電池性能が低下するという問題が生じてしまう。

#### 【0012】

このようなことから、処理コストなどに関しては化学再生に比べて物理再生の方が優れているにもかかわらず、確実に所望の特性が得られる化学再生を採用したり、またリサイクル自体を実施しないというのが現状である。そこで、物理再生により得られる電子機能材料（再生材料）の特性劣化を抑制することによって、物理再生の利用性を高めることが望まれている。なお、通常の電子機能材料の製造工程においても特性の向上は重要である。

#### 【0013】

本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、各種の回収、再生処理工程により混入する異物、不純物、微粉、凝集粗大塊のような粗大粒子などを確実にかつ工業的に分離除去することによって、再生材料の特性を高めることを可能にした電子機能材料の再生方法とそれを用いた再生電子機能材料、さらには蛍光体材料の再生方法とそれを用いた再生蛍光体材料、および二次電池用正極活物質の再生方法と再生正極活物質を提供することを目的としている。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の電子機能材料の再生方法は、請求項1に記載したように、電子部品の製造工程で生じた廃材または廃電子部品から電子機能材料を回収する工程と、前記回収した電子機能材料を精製して、粉体状の電子機能材料を再生する工程とを有する電子機能材料の再生方法において、前記回収した電子機能材料を精製する過程で、前記粉体状電子機能材料を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記粉体状電子機能材料から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴としている。

#### 【0015】

あるいは、請求項5に記載したように、電子部品の製造工程で生じた廃材また

は廃電子部品から電子機能材料を回収する工程と、前記回収した電子機能材料を精製して、粉体状の電子機能材料を再生する工程とを有する電子機能材料の再生方法において、前記回収した電子機能材料を精製する過程で、前記粉体状電子機能材料を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記粉体状電子機能材料から微小粒子および低密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴としている。

【0016】

本発明において、上述した粗大粒子や高密度粒子を分離除去する工程と、微小粒子や低密度粒子を分離除去する工程は、いずれも実施することが好ましい。これらの工程は分離除去操作や条件を適宜設定することによって、同時に実施することができる。

【0017】

本発明の再生電子機能材料は、請求項7に記載したように、電子部品の製造工程で生じた廃材または廃電子部品から回収、再生した粉体状の再生電子機能材料であって、前記粉体の平均粒径に対して粒径が400%以上の粗大粒子、および前記粉体の平均密度に対して密度が150%以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴としている。

【0018】

あるいは、請求項10に記載したように、電子部品の製造工程で生じた廃材または廃電子部品から回収、再生した粉体状の再生電子機能材料であって、前記粉体の平均粒径に対して粒径が15%以下の微小粒子、および前記粉体の平均密度に対して密度が50%以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴としている。

【0019】

本発明の再生電子機能材料は、粗大粒子もしくは高密度粒子の含有比率に関する規定と、微小粒子もしくは低密度粒子の含有比率に関する規定の少なくとも一方を満足していればよいが、これらは同時に満足させることが望ましい。

【0020】

前述したように、物理再生により電子機能材料を再生する場合、回収、再生処

理工程などで混入する異物、不純物、微粉、凝集塊のような粗大粒子などを取り除くことが特に重要となる。例えば、粗大粒子や微小粒子を取り除く方法としては、篩分け（湿式または乾式）が一般的であるが、蛍光体粉末や正極活物質などの電子機能材料は粒径が数 $\mu\text{m}$ から数 $10\mu\text{m}$ 程度と小さいため、乾式の篩分けでは目詰まりがすぐに起こってしまい、到底工業的に利用することはできない。乾式の篩分けは $100\mu\text{m}$ 以下のオーダーではすぐに目詰まりしてしまう。

#### 【0021】

一方、湿式篩によれば目詰まりの問題は解消できるものの、再生しようとする電子機能材料の粒径が数 $\mu\text{m}$ から数 $10\mu\text{m}$ 程度と小さいことに加えて、混入する凝集塊などの粗大粒子は本来の再生材料との粒径差が小さいことから、通常の湿式篩では十分な分離精度を得ることができない。さらに、湿式篩ではスラリー化して篩を通すため、最終的に粉末状の再生材料を得るためには乾燥が必要であるが、凝集させないように乾燥させることは困難である。

#### 【0022】

加えて、篩分けでは例えば塗膜状の電子機能材料を剥離した基板や処理装置などから混入したコンタミなどを取り除くことはできない。

#### 【0023】

そこで、本発明では粉体状電子機能材料を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、粉体状電子機能材料から粗大粒子や高密度粒子、あるいは微小粒子や低密度粒子を分離除去する工程を実施している。すなわち、粒子の重力、慣性力、遠心力などの物理力に対する抵抗力は、その粒径や密度によって異なる。従って、このような抵抗力の違いを利用することにより、粗大粒子や高密度粒子、あるいは微小粒子や低密度粒子を容易にかつ精度よく分離除去することができる。

#### 【0024】

上記した分離除去工程は、各種の分級装置を使用して実施することができる。例えば、遠心力式の乾式分級装置では、粒子の半径および密度に基づいて、細かく分級点を設定することができるため、再生電子機能材料との粒径差が小さい凝集塊などの粗大粒子やコンタミなどについても、高精度に分離除去することがで

きる。また、微小粒子などについても同様である。

【0025】

このように、本発明の電子機能材料の再生方法によれば、従来物理再生（物理回収）で問題となっていた、異物、不純物、凝集塊のような粗大粒子、微小粒子などを容易にかつ精度よく分離除去することができる。また、得られる再生電子機能材料は、粗大粒子、微小粒子、高密度粒子、低密度粒子などの含有比率が極めて少ないため、各種電子部品に再利用した際に性能劣化などを招くことがない。よって、物理再生による処理コストの低減効果などを十分に得ることができ、各種電子機能材料の再生、再利用に大きく寄与する。

【0026】

本発明の蛍光体材料の再生方法は、請求項 11 に記載したように、電子管の製造工程で生じた余剰の蛍光体スラリーまたは廃電子管から蛍光体を回収する工程と、前記回収した蛍光体を精製して、蛍光体粉末を再生する工程とを有する蛍光体材料の再生方法において、前記回収した蛍光体を精製する過程で、前記蛍光体粉末を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記蛍光体粉末から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴としている。

【0027】

本発明の蛍光体材料の再生方法は、さらに請求項 12 に記載したように、前記分離除去工程で、前記蛍光体粉末から微小粒子および低密度粒子の少なくとも一方を同時に分離除去することを特徴としている。

【0028】

本発明の再生蛍光体材料は、請求項 14 に記載したように、電子管の製造工程で生じた余剰の蛍光体スラリーまたは廃電子管から回収、再生した粉末状の再生蛍光体材料であって、粒径が  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子および密度が  $7\text{g/cm}^3$  以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴としている。

【0029】

本発明の再生蛍光体材料は、さらに請求項 15 に記載したように、粒径が 0.5

$\mu\text{m}$  以下の微小粒子および密度が  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴としている。

## 【0030】

本発明の蛍光体材料の再生方法によれば、上述したように粗大粒子、微小粒子、高密度粒子、低密度粒子などの含有比率が極めて少ない高性能な再生蛍光体材料を確実に得ることができる。また、本発明による粗大粒子や高密度粒子、もしくは微小粒子や低密度粒子の分離除去工程は、蛍光体材料の再生工程のみならず、通常の蛍光体粉末の製造工程においても効果を発揮し、蛍光体粉末の高品質化などに対して寄与する。

## 【0031】

すなわち、本発明の蛍光体粉末の製造方法は、請求項17に記載したように、蛍光体原料を融剤と混合して焼成した後、前記焼成物を洗浄および乾燥して蛍光体粉末を製造するにあたり、前記蛍光体粉末を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記蛍光体粉末から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴としている。

## 【0032】

また、本発明の蛍光体粉末は、請求項18に記載したように、粒径が  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子および密度が  $7\text{g}/\text{cm}^3$  以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴としている。さらに、請求項19に記載したように、粒径が  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子および密度が  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴としている。

## 【0033】

本発明の二次電池用正極活物質の再生方法は、請求項20に記載したように、二次電池の製造工程で生じた廃電極または廃二次電池から正極活物質を回収する工程と、前記回収した正極活物質を精製して、粉体状の正極活物質を再生する工程とを有する二次電池用正極活物質の再生方法において、前記回収した正極活物質を精製する過程で、前記粉体状正極活物質を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記粉体状正極活物質から粗大粒子および高密度

粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴としている。

【0034】

本発明の二次電池用正極活物質の再生方法は、さらに請求項 2 1 に記載したように、前記分離除去工程で、前記粉体状正極活物質から微小粒子および低密度粒子の少なくとも一方を同時に分離除去することを特徴としている。

【0035】

本発明の再生正極活物質は、請求項 2 2 に記載したように、二次電池の製造工程で生じた廃電極または廃二次電池から回収、再生した粉体状の再生正極活物質であって、粒径が  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子および密度が  $7\text{g}/\text{cm}^3$  以上の高密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴としている。

【0036】

本発明の再生正極活物質は、さらに請求項 2 3 に記載したように、粒径が  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子および密度が  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が 1% 以下であることを特徴としている。

【0037】

本発明による粗大粒子や高密度粒子、もしくは微小粒子や低密度粒子の分離除去工程は、二次電池用正極活物質の再生工程のみならず、通常の前極活物質の製造工程においても効果を発揮し、正極活物質の高品質化に寄与する。

【0038】

すなわち、本発明の二次電池用正極活物質の製造方法は、請求項 2 4 に記載したように、二次電池用正極活物質の原料粉末を所望の比率で混合し、この混合物を焼成して粉体状の正極活物質を製造するにあたり、前記粉体状正極活物質を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、前記粉体状正極活物質から粗大粒子および高密度粒子の少なくとも一方を分離除去する工程を実施することを特徴としている。

【0039】

また、本発明の二次電池用の正極活物質は、請求項 2 5 に記載したように、粒径が  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子および密度が  $7\text{g}/\text{cm}^3$  以上の高密度粒子から選ばれる



少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴としている。さらに、請求項26に記載したように、粒径が  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子および密度が  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子から選ばれる少なくとも一方の粒子の含有比率が1%以下であることを特徴としている。

【0040】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を実施するための形態について説明する。

【0041】

まず、本発明を蛍光体材料の再生に適用した実施形態について述べる。蛍光体材料は、陰極線管や蛍光ランプなどの電子管の作製に使用されている。このような電子管の作製にあたって、蛍光体はスラリー化されて蛍光膜の形成に用いられる。蛍光膜の形成工程では余剰の蛍光体スラリーが多量に生じるため、この余剰スラリーを回収し、回収した蛍光体スラリーから蛍光体粉末を再生する。

【0042】

赤色発光蛍光体は高価な希土類元素を主成分とするため、種々の方法で回収、再生して再利用することが行われている。回収した赤色蛍光体スラリーへの不純物の混入が比較的少ない場合には、不純物を物理・機械的に分離除去した後、乾燥、篩分けなどの工程に供される。

【0043】

回収した赤色蛍光体スラリーが比較的多くの不純物を含む場合、例えば青色蛍光体スラリーや緑色蛍光体スラリーなどが混入しているような場合には、以下に示すような再生工程を実施する。まず、回収した赤色蛍光体スラリーを、必要に応じて脱イオン水に分散させ、また必要に応じてろ過して異物などを除去した後、薬品洗浄工程、カーボン除去工程および酸洗浄工程を順に行う。

【0044】

薬品洗浄工程は、通常2段階に分けて行われる。まず、第1段階では蛍光体スラリーに次亜塩素酸塩（次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウムなど）のような過酸化物を添加して攪拌し、蛍光体スラリー中に存在する重クロム酸アンモニウムのようなクロム化合物を分解除去する。次いで、水洗してクロム化合物の

分解物を除去した後、第2段階として過ヨウ素酸塩（過ヨウ素酸アンモニウムや過ヨウ素酸カリウムなど）のような過ヨウ素酸化合物を添加して攪拌し、スラリー中に含まれるポリビニルアルコールのような有機化合物を分解除去する。

【0045】

次に、薬品洗浄工程を経た蛍光体スラリーを静置して沈降させ、水相を系外に除去した後、カーボン除去工程としてアンモニア水を加えて攪拌する。攪拌後に静置することによって、蛍光体は沈降し、上澄み液中にカーボンが浮遊する。このカーボンを含む上澄み液を系外に除去し、必要に応じて水洗を行う。

【0046】

続いて、赤色蛍光体スラリー中に混入している緑色発光蛍光体や青色発光蛍光体を、酸洗浄工程により除去する。酸としては塩酸や硝酸が用いられ、第1段階で塩酸、第2段階で硝酸を用いる2段階法によることが望ましい。

【0047】

この後、上記した各工程を経た赤色蛍光体スラリーをろ過して固形分を取り出した後、乾燥を施すことによって、粉末状の赤色蛍光体を得る。ただし、この段階の赤色蛍光体粉末は、まだ蛍光体粉末の凝集塊のような粗大粒子、乾燥工程や攪拌工程などで生じた微小粒子、さらにコンタミとして的高密度粒子や低密度粒子を含んでおり、そのまま再利用すると陰極線管の性能劣化などを招くおそれ大きい。

【0048】

例えば、粗大な粒子は蛍光体塗布時のピンホールの原因となり、また蛍光体以外の不純物としての金属粒子は金属汚染を引き起こす。これらによって、陰極線管の製造歩留りが低下する。微小粒子や低密度粒子も品質悪化の原因となる。

【0049】

そこで、乾燥後の赤色蛍光体粉末に対して、蛍光体粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用した分離工程を実施する。この分離工程によって、粗大粒子や高密度粒子、あるいは微小粒子や低密度粒子が分離除去され、高品質の再生赤色蛍光体粉末を再現性よく得ることができる。粗大粒子については90%D値（累積粒度分布が90%のときの粒径）が小さくなるように、また微小粒子について

は 10%D 値（累積粒度分布が 10%のときの粒径）が大きくなるように、分離除去工程を実施する。

#### 【0050】

青色蛍光体スラリーおよび緑色蛍光体スラリーについては、必要に応じて脱イオン水に分散させ、また必要に応じてろ過して異物を除去した後、温水洗浄工程を行う。温水洗浄工程は30～80℃程度の温水の存在下で、青色または緑色蛍光体スラリーをそれぞれ攪拌することにより、各スラリー中に含まれるポリビニルアルコールやクロム化合物などの水溶性物質を除去する工程である。なお、温水洗浄は数回、例えば 4回程度繰り返すことが望ましい。

#### 【0051】

この後、温水洗浄を施した青色または緑色蛍光体スラリーをろ過して固形分を取り出した後、乾燥を施すことによって、粉末状の青色または緑色蛍光体を得る。この段階の青色または緑色蛍光体粉末は、赤色蛍光体粉末と同様に、凝集塊のような粗大粒子、微小粒子、さらにコンタミとしての高密度粒子や低密度粒子を含んでいるため、蛍光体粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用した分離工程を実施する。この分離工程によって、粗大粒子や高密度粒子、あるいは微小粒子や低密度粒子が分離除去され、高品質の再生青色または緑色蛍光体粉末を再現性よく得ることができる。

#### 【0052】

上述した分離除去工程は、重力、慣性力、遠心力などの物理力に対して、粒子の抵抗力がその粒径や密度によって異なることを利用したものである。具体的には、重力式、慣性力式、遠心力式などの各種の分級装置を使用して、粗大粒子や高密度粒子、あるいは微小粒子や低密度粒子を分離除去する。分級装置は後工程の容易さなどから、乾式のものを使用することが好ましい。

#### 【0053】

ここで、乾式の分級装置としては、上述した重力式、慣性力式、遠心力式など、種々のものが知られている。重力式の分級装置は、粒子の落下速度や位置の違い（重力vs流体抵抗力）により分級を行うものであり、代表的な機種としては水平粒径、垂直粒径、ジグザグ型などが知られている。

【0054】

慣性力式の分級装置は、粒子の慣性力を利用（慣性力vs流体抵抗）して分級を行うものであり、直線型、曲線型、ルーパー型、エルボージェット、バリアブルインパクトなどが知られている。

【0055】

遠心力式の分級装置は、自由渦、半自由渦による遠心力、あるいは強制渦による遠心力と流体抵抗との釣り合い（遠心力vs流体抵抗）を行うものであり、代表的な機種としてはサイクロン、ファントンゲレン、クラシクロン、ディスパーションセパ、ミクロプレックス、ミクロンセパレータ、ターボプレックス、アキュカット、ターボクラシファイアなどが知られている。

【0056】

本発明においては、上述したような種々の分級装置を粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子などの分離除去に使用することができるが、特に(1) 分散性能が高い、(2) 分級精度が高い、(3) 粒子を粉碎しない（ダメージが小さい）、という条件を満足する分級装置を使用することが好ましい。

【0057】

(1)に関しては、蛍光体をはじめとする電子機能材料は $20\mu\text{m}$ 以下の粒子がほとんどであり、粒子が細かいため凝集性が高く、強い分散をかけないと一次粒子の大きさを基準とした分級を実施することができず、分級精度に影響する。(2)に関しては、電子機能材料の性能に影響する粗大粒子、微粒子、高密度粒子、低密度粒子の混入がないことが好ましく、微量でも存在すると電子機器の致命的な欠陥につながることもある。(3)に関しては(1)と関係するが、分散が強すぎると一次粒子が粉碎されて微粉が発生し、歩留り低下と電子機能材料の特性劣化につながる。また粉碎されなくても、粒子に強い力がかかると結晶にひずみが生じて、電子機能材料の特性が劣化するおそれがある。

【0058】

このようなことから、本発明では上記した(1)～(3)の条件を全て満たす分級装置を使用することが望ましい。上記条件を満たす分級装置として、本発明では遠心力式の分級装置を使用することが好ましい。特に、分散性能が高く精密分級

が可能な、遠心力に対する流体抵抗力の差を利用した分級装置が望ましい。

【0059】

上述したような分級により分離除去する粗大粒子としては、電子機能材料としての蛍光体の凝集体（二次粒子）、蛍光体と他材料との結合体（凝集体）、あるいは異物（不純物粒子）などが挙げられる。ここでは、再生後の蛍光体の特性を考慮して、蛍光体粉末（粉体状電子機能材料）の平均粒径に対して粒径が250%以上の粗大粒子を取り除くように、分離除去工程を実施することが好ましい。具体的には、上述したような粗大粒子を除去できるように、分級点を設定することが好ましい。同様に、蛍光体粉末の平均密度に対して密度が120%以上の高密度粒子を取り除くように、分離除去工程を実施することが好ましい。

【0060】

微小粒子および低密度粒子については、同様に再生後の蛍光体の特性を考慮して、蛍光体粉末の平均粒径に対して粒径が50%以下の微小粒子や平均密度に対して密度が75%以下の低密度粒子を取り除くように、分級条件（分離除去条件）を設定することが好ましい。微小粒子および低密度粒子は、分級装置の選定などに基づいて、粗大粒子および高密度粒子と同時に（同一操作内で）分離除去することができる。

【0061】

なお、本発明では分級操作を行う前の蛍光体粉末の平均粒径および平均密度に基づいて条件設定するが、通常除去する粒子の含有率は僅かであるため、上記した平均粒径および平均密度は目的とする再生蛍光体粉末の平均粒径および平均密度とほぼ等しいものである。

【0062】

上述したような分離除去工程（分級工程）を経て得られる再生蛍光体粉末は、平均粒径に対して粒径が400%以上の粗大粒子の含有比率が1%以下、また平均密度に対して密度が150%以上の高密度粒子の含有比率が1%以下という条件を満足するものである。なお、粗大粒子の含有比率と高密度粒子の含有比率は、少なくとも一方を満足していればよい。あるいは、平均粒径に対して粒径が15%以下の微小粒子の含有比率が1%以下、また平均密度に対して密度が50%以下の低密度粒子の

含有比率が1%以下という条件を満足するものである。なお、微小粒子の含有比率と低密度粒子の含有比率は、少なくとも一方を満足していればよい。

【0063】

本発明の再生蛍光体粉末は、粗大粒子の含有比率、高密度粒子の含有比率、微小粒子の含有比率、低密度粒子の含有比率の全ての条件を満足することが特に望ましい。具体的な粒径および密度については、粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子、密度が $7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度粒子、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子、密度が $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の低密度粒子の含有比率をそれぞれ1%以下とすることが好ましい。

【0064】

上述した再生蛍光体粉末は、蛍光膜の塗膜品位や製品歩留りの低下要因となる粗大粒子や高密度粒子、また同様に輝度の低下原因などとなる微小粒子や低密度粒子の含有比率が極めて少ないため、これを陰極線管に再使用した際に性能劣化などを招くことがない。このように、本発明によれば高特性の再生蛍光体粉末を再合成処理を行うことなく確実に得ることができ、蛍光体粉末をはじめとする各種電子機能材料の再生、再利用に大きく寄与するものである。

【0065】

本発明の電子機能材料（蛍光体材料）の再生方法は、陰極線管の作製に用いられる蛍光体スラリー（余剰スラリー）からの回収、再生に限られるものではなく、蛍光ランプなどの他の電子管の作製に使用した蛍光体スラリー、さらには廃陰極線管や廃蛍光ランプからの回収、再生に適用することもできる。

【0066】

また、上述した粗大粒子や高密度粒子、もしくは微小粒子や低密度粒子の分離除去工程（分級工程）は、蛍光体粉末の再生工程のみならず、通常の蛍光体粉末の製造工程においても効果を発揮する。すなわち、通常の蛍光体の製造工程に基づいて蛍光体粉末を製造する。具体的には、蛍光体原料を融剤と混合して焼成した後、この焼成物を洗浄および乾燥して蛍光体粉末を製造する。このような蛍光体粉末に対して、上述した粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子の分離除去工程（分級工程）を実施すると、より高輝度の蛍光体粉末を得ることができる。具体的な分級条件は前述した通りである。得られる蛍光体粉末の性状は前述

した再生材料と同様である。

【0067】

次に、本発明を二次電池用正極活物質の再生に適用した実施形態について述べる。リチウムイオン二次電池のような非水電解液二次電池の正極は、 $\text{LiCoO}_2$ などの正極活物質とカーボンを中心とする導電材と結合剤とを適当な分散液中で混合し、これをAl箔などの上に塗布、乾燥し、プレスした後、裁断することにより得ている。

【0068】

この際、条件だしや規定サイズへの裁断などによって、正極活物質が付着した廃電極が大量に発生するため、これを回収して正極活物質を再生する。また、使用済みの二次電池から回収した廃電極についても、同様に回収して正極活物質を再生する。正極活物質として用いられているリチウム含有複合金属酸化物はいずれも高価であり、特に現在主として用いられている $\text{LiCoO}_2$ は非常に高価であることから、再利用の効果が大きい。

【0069】

具体的には、まず廃電極を適当な大きさ（例えば  $100 \times 100\text{mm}$ 以下の小片）に切断し、これを  $350 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度で熱処理（一次熱処理）する。この一次熱処理によって、正極材料中に含まれる結合剤成分の一部が分解されるため、正極材料の塗膜はAl箔などから剥離する。これを篩にかけてAl箔を除去し、正極材料を回収する。

【0070】

次いで、回収した正極材料を  $500 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理（二次熱処理）する。この二次熱処理によって、導電材としてのカーボンや結合剤の分解残渣であるカーボンを燃焼除去する。一次熱処理および二次熱処理共に、通常の熱処理炉やロータリーキルンを使用することができるが、特に二次熱処理にはロータリーキルンを適用することが好ましい。得られた熱処理物を必要に応じて篩にかけて、粉体状の正極活物質のみを取り出す。

【0071】

ただし、この段階の正極活物質は、まだ活物質の凝集塊や活物質と結合剤との

結合体などの粗大粒子、熱処理工程での脆化に起因する微小粒子、Al箔や熱処理炉の内壁などから混入したコンタミ（高密度粒子や低密度粒子）などを含んでおり、そのまま再利用すると二次電池の性能劣化などを招くことになる。

## 【0072】

例えば、最近の電池の薄型化や高出力化に伴って、塗布厚さの薄膜化が進んでいる。このため、正極粒子中に粗大粒子が存在すると、塗膜工程で塗工ヘッドと基板間に粗大粒子が滞留してしまったり、また箔切れの原因になる。また、電極の表面が粗くなってしまい、体積当りの容量低下につながる。一方、高密度の粒子、特に酸化物ではない金属の粒子が存在すると、充放電した際に電解液に溶け出して負極に析出し、セパレータを突き破ってショートを引き起こすおそれがある。高密度の粒子の存在も電池歩留りの低下要因となる。

## 【0073】

また、微小粒子は容量が小さいため、多く存在すると重量当りの容量低下につながる。さらに同じ容量でも、塗膜にした際の密度が小さくなるため、体積当りの密度が小さくなる。低密度の粒子は電池容量の低下を招く。

## 【0074】

そこで、得られた粉体状の正極活物質に対して、活物質粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用した分離工程を実施する。この分離工程によって、粗大粒子や高密度粒子、あるいは微小粒子や低密度粒子が分離除去され、高品質の再生正極活物質を再現性よく得ることができる。この分離除去工程は前述したように重力、慣性力、遠心力などの物理力に対して、粒子の抵抗力がその粒径や密度によって異なることを利用したものであり、各種の分級装置を使用することができる。

## 【0075】

正極活物質を再生する場合においても、(1) 分散性能が高い、(2) 分級精度が高い、(3) 粒子を粉砕しない（ダメージが小さい）、という条件を満足する分級装置を使用することが好ましい。

## 【0076】

(1)に関しては、正極活物質は $20\mu\text{m}$ 以下の粒子がほとんどであり、粒子が細



かいために凝集性が高く、強い分散をかけないと一次粒子の大きさを基準とした分級を実施することができず、分級精度に影響する。(2)に関しては、電池性能に影響する粗大粒子、微粒子、高密度粒子、低密度粒子の混入がないことが好ましく、微量でも存在すると電池のショートなどの致命的な欠陥につながるがある。(3)に関しては(1)と関係するが、分散が強すぎると一次粒子が粉碎されて微粉が発生し、歩留り低下と電池性能の劣化につながる。また粉碎されなくても、粒子に強い力がかかると結晶にひずみが生じて、二次電池の特性が劣化するおそれがある。

## 【0077】

このようなことから、本発明では上記した(1)～(3)の条件を全て満たす分級装置を使用することが望ましい。上記条件を満たす分級装置として、本発明では遠心方式の分級装置を使用することが好ましい。特に、分散性能が高く精密分級が可能な、遠心力に対する流体抵抗力の差を利用した分級装置が望ましい。

## 【0078】

上述したような分級により分離除去する粗大粒子としては、正極活物質の凝集体(二次粒子)、正極活物質と結合剤との結合体(凝集体)、あるいは異物(不純物粒子)などが挙げられる。ここでは、再生後の正極活物質の特性を考慮して、粉体状正極活物質の平均粒径に対して粒径が250%以上の粗大粒子を取り除くように、分離除去工程を実施することが好ましい。具体的には、上述したような粗大粒子が除去されるように、分級点を設定することが好ましい。同様に、粉体状正極活物質の平均密度に対して密度が120%以上の高密度粒子を取り除くように、分離除去工程を実施することが好ましい。

## 【0079】

微小粒子および低密度粒子については、同様に再生後の正極活物質の特性を考慮して、粉体状正極活物質の平均粒径に対して粒径が50%以下の微小粒子や平均密度に対して密度が75%以下の低密度粒子を取り除くように、分級条件(分離除去条件)を設定することが好ましい。微小粒子および低密度粒子は、分級装置の選定などに基づいて、粗大粒子および高密度粒子と同時に(同一操作内で)分離除去することができる。

【0080】

上述したような分離除去工程（分級工程）を経て得られる再生正極活物質は、平均粒径に対して粒径が400%以上の粗大粒子の含有比率が1%以下、また平均密度に対して密度が150%以上の高密度粒子の含有比率が1%以下という条件を満足するものである。あるいは、平均粒径に対して粒径が15%以下の微小粒子の含有比率が1%以下、また平均密度に対して密度が50%以下の低密度粒子の含有比率が1%以下という条件を満足するものである。

【0081】

本発明の再生正極活物質は、粗大粒子の含有比率、高密度粒子の含有比率、微小粒子の含有比率、低密度粒子の含有比率の全ての条件を満足することが特に望ましい。具体的な粒径および密度については、粒径が $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子、密度が $7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度粒子、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子、密度が $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の低密度粒子の含有比率をそれぞれ1%以下とすることが好ましい。

【0082】

上述した再生正極活物質は、電池歩留りの低下要因や電池性能（電池容量や充放電特性など）の劣化原因となる粗大粒子や高密度粒子、また同様に電池性能を低下させる微小粒子や低密度粒子の含有比率が極めて少ないため、これを非水電解液二次電池に再使用した際に性能劣化や歩留り低下などを招くことがない。このように、本発明によれば高特性の再生正極活物質を再合成処理を行うことなく確実に得ることができ、二次電池用正極活物質をはじめとする各種電子機能材料の再生、再利用に大きく寄与するものである。

【0083】

また、上述した粗大粒子や高密度粒子、もしくは微小粒子や低密度粒子の分離除去工程（分級工程）は、正極活物質の再生工程のみならず、通常の二次電池用正極活物質の製造工程においても効果を発揮する。すなわち、通常の製造工程に基づいて二次電池用正極活物質を製造する。具体的には、酸化コバルトと炭酸リチウムなどとを所定の割合で混合し、空気中にて $900^{\circ}\text{C} \times 5$ 時間程度の条件で焼成して、粉体状の正極活物質（複合酸化物粉末）を合成する。このような正極活物質粉末に対して、上述した粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子の分

離除去工程（分級工程）を実施すると、より高性能の正極活物質を得ることができる。具体的な分級条件は前述した通りである。なお、得られる正極活物質の性状は前述した再生正極活物質と同様である。

## 【0084】

なお、上述した実施形態では本発明を蛍光体および正極活物質の再生に適用した例について説明したが、本発明の電子機能材料の再生方法および再生電子機能材料はこれらに限られるものではなく、例えば磁石などに用いられる磁性粉体、半導体や液晶関係の薄膜形成に用いられる高純度金属粉末、印字用に用いられるトナー粉末などのカーボンを主体とした粉末などに対しても有効である。

## 【0085】

## 【実施例】

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について説明する。

## 【0086】

## 実施例 1

この実施例では、本発明の再生方法を蛍光体粉末の再生に適用した例について述べる。

## 【0087】

カラーブラウン管のガラスパネルに蛍光膜を形成する工程で回収した、赤色蛍光体  $Y_2O_2S:Eu$  を他の添加物質や不純物と共に含む蛍光体スラリーを通常の攪拌槽に投入し、脱イオン水を加えて攪拌して水中に十分に分散させた後、これを 100メッシュのナイロン布に通して異物を除去した。次いで、このスラリーを沈降させて水相を系外に除去した後、以下の処理を順に行った。

## 【0088】

まず、上記スラリーを攪拌槽に移し、脱イオン水と塩素分5%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液とを加えて攪拌し、スラリー中に存在するクロム化合物を酸化分解した。この後、脱イオン水による水洗を 3回繰り返した。次いで、80℃の脱イオン水と過ヨウ素酸カリウムとを加えて攪拌し、スラリー中に存在するポリビニルアルコールを酸化分解した。静置してスラリーを沈降させた後、水相を系外に除去した。

## 【0089】

次に、攪拌槽に残ったスラリーに脱イオン水とアンモニア水とを加えて攪拌した後、10時間静置してスラリーを沈降させ、上澄み液をその中に浮遊するカーボンと共に系外に除去した。

## 【0090】

攪拌槽に残ったスラリーに70℃の温水と 35%塩酸水溶液とを加えて攪拌した。この後、静置してスラリーを沈降させ、水相を系外に除去した後、脱イオン水による水洗を 2回繰り返した。さらに、脱イオン水と濃硝酸とを加えて攪拌した後、静置してスラリーを沈降させ、水相を系外に除去した後、脱イオン水による水洗をスラリーのpHが 5.5以上になるまで繰り返した。この後、水洗したスラリーをろ過し、固形分を取り出した後、乾燥して赤色蛍光体粉末を得た。

## 【0091】

得られた赤色蛍光体粉末に対して、気流式分級装置を用いて分級処理を施した。この際、分級装置の運転条件を適宜選ぶことによって、除去される粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子の量、粒径、密度を制御した。

## 【0092】

上述した分級処理を施した数種類の赤色蛍光体粉末、および分級処理を施さない以外は同様に再生した赤色蛍光体粉末をそれぞれ用いて、常法にしたがってドットタイプの蛍光膜を形成した。このようにして得た各蛍光膜の特性を以下のようにして評価した。

## 【0093】

まず、再生赤色蛍光体粉末中の粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の含有比率と蛍光膜のドット落ち量との関係、さらに再生赤色蛍光体粉末中の密度 $7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度粒子と蛍光膜のドット落ち量との関係を調べた。ドット落ち量は、露光・現像工程で未露光部分を除去する際に、本来残るべき蛍光体ドットに対する欠落した部分の比率（面積）で示す。これらの結果を図1および図2に示す。これらの図から明らかなように、再生赤色蛍光体粉末中から粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子や密度 $7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度粒子を分離除去する工程を実施することによって、高品質の蛍光膜を得ることが可能となる。

## 【0094】

次に、再生赤色蛍光体粉末中の粒径  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子の含有比率と蛍光膜の発光輝度との関係、また再生赤色蛍光体粉末中の密度  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子と蛍光膜の発光輝度との関係を調べた。これらの結果を図3および図4に示す。これらの図から明らかなように、再生赤色蛍光体粉末中から粒径  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子や密度  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子を分離除去する工程を実施することによって、高輝度の蛍光膜を得ることが可能となる。

## 【0095】

## 実施例2

この実施例では、本発明の蛍光体粉末の製造方法の例について述べる。

## 【0096】

まず、5重量%のEuを添加した酸化イットリウム共沈原料100g、硫黄 50gおよび融剤として炭酸ナトリウム 50gを混合し、この混合物を $1100^{\circ}\text{C} \times 6$ 時間の条件で焼成することによって、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$  蛍光体を合成した。

## 【0097】

焼成後、余剰となる $\text{Na}_2\text{S}$ などを水洗で完全に除去し、乾燥した。この蛍光体粉末に対して気流式分級装置を用いて分級処理を施した。この際、分級装置の運転条件を適宜選ぶことによって、粗大粒子塊として粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粒子、また微小粒子として粒径  $0.5\mu\text{m}$  以下の粒子を除去した。

## 【0098】

上述した分級処理を施した赤色蛍光体粉末（実施例）、および分級処理に代えて目開き $70\mu\text{m}$ の金属網を用いた篩分けを行う以外は実施例と同様にして作製した赤色蛍光体粉末（比較例）をそれぞれ用いて、常法にしたがってドットタイプの蛍光膜を形成した。このようにして得た各蛍光膜の特性を評価した。

## 【0099】

その結果、分級処理により粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を除去した蛍光体粉末によれば、ドット落ち量が減少することが確認された。また、粒径  $0.5\mu\text{m}$  以下の粒子を除去することによって、蛍光膜の発光輝度が向上することが確認された。もちろん非発光物である異物などを除去することによっても発光輝度が向上する

。これらによって、高品質の蛍光膜を再現性よく得ることが可能となる。

【0100】

実施例 3

この実施例では、本発明の再生方法を二次電池用正極活物質の再生に適用した例について述べる。

【0101】

まず、酸化コバルト粉末と炭酸リチウムと酸化スズとを所定の割合で混合し、空気中にて 900℃で 5時間焼成して、正極活物質として Sn 含有  $\text{LiCoO}_2$  粉末を得た。得られた Sn 含有  $\text{LiCoO}_2$  粉末の平均粒径(50%D 値)は  $3.5\mu\text{m}$  であった。

【0102】

次に、得られた Sn 含有  $\text{LiCoO}_2$  粉末を正極活物質として用い、この正極活物質 90 重量% と導電剤としてグラファイト 6 重量% と結合剤としてポリフッ化ビニリデン 4 重量% とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤を N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、これを Al 箔に塗布、乾燥させた後、ローラープレス機で圧縮成形した。これを所定のサイズに裁断することによって、シート状の正極を得た。

【0103】

上記した塗工工程後の裁断で生じた裁断屑や、所定の厚さに塗るための条件出しなどによって、大量の正極屑(廃電極)が発生する。この正極屑から以下のようにして正極活物質を回収、再生した。

【0104】

まず、正極屑をシュレッダにかけて  $100\times 100\text{mm}$  以下の小片にした。これを箱型熱処理炉にて 400℃で熱処理した。この熱処理で Al 箔から塗膜が剥がれるため、篩により両者を分離した。次に、Al が除かれた正極屑をさらに 600℃で熱処理(ロータリーキルン使用)することによって、結合剤成分、カーボン成分を燃焼除去して、粉末状の正極活物質のみを取り出した。

【0105】

さらに、上記した正極活物質に対して、気流式分級装置を用いて分級処理を施

した。この際の分級装置の運転条件を適宜選ぶことによって、除去される粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子の量、粒径、密度を制御した。得られた再生正極活物質の粒度分布を以下のようにして測定した。まず、試料を0.5g採取して 100mlの水中に攪拌し、さらに超音波分散を100W, 3minの条件で行った後、LEEDS & NORTHRUP社製のMICROTRAC II PARTICLE-SIZE ANALYZER TYPE7997-10 を使用して粒度分布を測定し、10%D値、50%D値、90%D値を求めた。

## 【0106】

このようにして得た再生正極活物質を使用して、以下のようにしてリチウムイオン二次電池を作製した。また、分級装置による粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子の分離除去工程を実施しない以外は、この実施例と同様に正極屑から回収、再生した再生正極活物質を用いて、同様にリチウムイオン二次電池を作製した。なお、実施例および比較例による各リチウム含有コバルト酸化物を、それぞれCu K $\alpha$ 線による粉末X線回析法で測定したところ、いずれもLiCoO<sub>2</sub>の回析パターンとほぼ一致した。

## 【0107】

まず、再生正極活物質90重量%と導電剤としてグラファイト 6重量%と結着剤としてポリフッ化ビニリデン 4重量%とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、これをアルミニウム箔に塗布、乾燥させた後、ローラープレス機で圧縮成形した。これを所定のサイズに裁断することによって、シート状の正極を得た。

## 【0108】

次に、炭素材料93重量%と結合剤としてのポリフッ化ビニリデン 7重量%とを混合して負極合剤を調製した。この負極合剤を用いる以外は、正極と同様にしてシート状の負極を作製した。

## 【0109】

上述したシート状の正極と微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータとシート状の負極をこの順序で積層し、この積層物を負極が外側に位置するように渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。この電極群にリードを取り付けて有底円筒状の容器（電池缶）に収容し、さらに非水電解液を注入した後、こ

れを封入することにより円筒形リチウムイオン二次電池を組み立てた。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの 1:1 混合溶媒に、 $1\text{mol/L}$  の濃度で  $\text{LiPF}_6$  を溶解して調製した。

【0110】

このようにして作製した実施例および比較例の円筒形リチウムイオン二次電池の特性を以下のようにして測定、評価した。

【0111】

〔初期充電時の電圧低下〕

組立てた電池の初めての充電時に、 $20^\circ\text{C}$  の環境の下で、 $1\text{A}$  の電流制限を設けて  $4.2\text{V}$  の定電圧充電を 5 時間行い、10 日間室温で保存した後に電圧を測定し、その際の電圧降下を調べた。

【0112】

〔サイクル特性評価〕

$20^\circ\text{C}$  の環境の下で、 $1\text{A}$  の電流制限を設けて  $4.2\text{V}$  の定電圧充電を 5 時間行い、1 時間の休止の後、 $2.7\text{V}$  まで  $1\text{A}$  で放電を行った後、1 時間休止させた。このサイクルを 300 回繰り返し行ったときの初期の放電容量 ( $\text{Cap}(1\text{st})$ ) と 300 回目の放電容量 ( $\text{Cap}(300\text{th})$ ) の比 ( $\text{Cap}(300\text{th})/\text{Cap}(1\text{st})$ ) を測定した。

【0113】

〔放電容量〕

上記したサイクル特性の評価時の第 1 回目の放電時の放電容量を、使用した活物質の量 ( $10\text{g}$ ) で割り、活物質単位重さ当りの放電容量を求めた。

【0114】

上記した特性の評価結果を図 5～図 8 に示す。図 5 は再生正極活物質の粒径  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子の含有比率と電圧降下との関係、図 6 は再生正極活物質の密度  $7\text{g}/\text{cm}^3$  以上の高密度粒子の含有比率と電圧降下との関係、図 7 は再生正極活物質の粒径  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子の含有比率と容量維持率との関係、図 8 は再生正極活物質の密度  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下の低密度粒子の含有比率と放電容量との関係を示している。



## 【0115】

図5から明らかなように、粗大粒子が多い正極活物質を使用した電池では電圧降下が激しく、電池の中でショートしていることが分かる。また図6からは、高密度粒子が多い正極活物質を使用した電池では電圧降下が激しく、電池の中でショートしていることが分かる。さらに、図7からは微小粒子が多いと容量維持率が悪化することが、図8からは低密度粒子が多いと放電容量が小さくなることが分かる。

## 【0116】

## 実施例4

この実施例では、本発明の正極活物質の製造方法の例について述べる。

## 【0117】

まず、酸化コバルト粉末と炭酸リチウムと酸化スズとを所定の割合で混合し、空気中にて 900℃で 5時間焼成して、正極活物質として Sn 含有  $\text{LiCoO}_2$  粉末を得た。得られた Sn 含有  $\text{LiCoO}_2$  粉末の平均粒径(50%D 値)は  $3.71\mu\text{m}$  であった。

## 【0118】

この正極活物質粉末に対して気流式分級装置を用いて分級処理を施し、粗大粒子と微小粒子を除去した。分級点に影響する風量、分散条件、ロータ回転数の値を適宜選択して、分級装置の運転を行った。収量比は粗大粒子側2%、微小粒子側0.5%、これらを除去した後の正極活物質97.5%であった。分級の前後の粒度分布を表1および図9、図10に示す。また、除去した粗大粒子および微小粒子の粒度分布を図11、図12に示す。これら粒度分布は前述した方法に基づいて測定した。

【0 1 1 9】

【表 1】

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	分級前		分級後		粒径 ( $\mu\text{m}$ )	分級前		分級後	
	頻度 (%)	累積 (%)	頻度 (%)	累積 (%)		頻度 (%)	累積 (%)	頻度 (%)	累積 (%)
0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	2.75	8.79	26.92	9.65	29.99
0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	3.27	12.36	39.28	13.20	43.19
0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	3.89	14.86	54.14	15.27	58.46
0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	4.62	14.72	68.86	14.44	72.90
0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	5.50	11.92	80.78	11.11	84.01
0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	6.54	8.11	88.89	7.16	91.17
0.58	0.39	0.39	0.38	0.38	7.78	4.85	93.74	4.09	95.28
0.69	0.55	0.94	0.58	0.94	9.25	2.75	96.49	2.26	97.52
0.82	0.77	1.71	0.81	1.75	11.00	1.57	98.06	1.27	98.79
0.97	1.06	2.77	1.18	2.93	13.08	0.94	99.00	0.75	99.54
1.16	1.43	4.20	1.63	4.56	15.56	0.60	99.60	0.46	100.00
1.38	1.90	6.10	2.19	6.75	18.50	0.40	100.00	0.00	100.00
1.64	2.57	8.67	2.95	9.70	22.00	0.00	100.00	0.00	100.00
1.94	3.74	12.41	4.24	13.94	26.16	0.00	100.00	0.00	100.00
2.31	5.72	18.13	6.40	20.34	31.11	0.00	100.00	0.00	100.00

分級前後での粒度分布は、除去した粗大粒子や微小粒子が微量であるため、ほとんど変化はないが、除去した粗大粒子の粒度分布を見ると $10\mu\text{m}$ 以上の粒子が多く存在しており、分級前の粉末には $10\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が多く存在していたことが分かる。また、頻度が低いために粒度分布測定では測定できないが、目視では $0.5\text{mm}$ 程度の超粗大粒子も含まれており、これも除去することができた。

【0 1 2 0】

分級後の粗大粒子の粒度分布は、理想的には1ピークであるが、図1.1に示したように2ピークになることが多い。これは粉末の凝集性が高いためで、本来一次粒子は小さいが、凝集して粗大粒子側に分級された結果であり、粒度分布の測定前にほぐれた粒子である。

## 【0121】

また、除去した微小粒子の粒度分布からは、粒度  $0.7\mu\text{m}$  程度の微小粒子が分級前の粉末に多く存在していたことが分かる。

## 【0122】

このような正極活物質を使用して、実施例3と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。また、分級処理を施さない以外は実施例4と同様に作製した正極活物質を用いて、同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これらリチウムイオン二次電池の特性を実施例3と同様にして測定した。また、電極製造工程のトラブル数を、塗工ヘッドの目詰まり回数を指標として調べた。これらの結果を表2に示す。

## 【0123】

【表2】

	電圧降下 (V)	容量維持率 (%)	放電容量 (mAh/g)	工程トラブル数
実施例3 (分級後)	0.01	85	145	0回/日
比較例3 (分級前)	0.20	70	138	5回/日

## 【0124】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の電子機能材料の再生方法によれば、従来の物理再生では困難であった、凝集塊のような粗大粒子、微粉、異物、不純物などを確実にかつ工業的に分離除去することができる。従って、物理再生による処理コストの低減効果を十分に発揮した上で、高品質、高性能の再生電子機能材料を再現性よく得ることが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1による再生赤色蛍光体粉末中の粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の含有比率と蛍光膜のドット落ち量との関係を示す図である。

【図 2】 本発明の実施例 1 による再生赤色蛍光体粉末中の密度  $7\text{g/cm}^3$  以上の高密度粒子と蛍光膜のドット落ち量との関係を示す図である。

【図 3】 本発明の実施例 1 による再生赤色蛍光体粉末中の粒径  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子の含有比率と蛍光膜の発光輝度との関係を示す図である。

【図 4】 本発明の実施例 1 による再生赤色蛍光体粉末中の密度  $2.5\text{g/cm}^3$  以下の低密度粒子と蛍光膜の発光輝度との関係を示す図である。

【図 5】 本発明の実施例 3 による再生正極活物質中の粒径  $30\mu\text{m}$  以上の粗大粒子の含有比率と電圧降下との関係を示す図である。

【図 6】 本発明の実施例 3 による再生正極活物質の密度  $7\text{g/cm}^3$  以上の高密度粒子の含有比率と電圧降下との関係を示す図である。

【図 7】 本発明の実施例 3 による再生正極活物質の粒径  $0.5\mu\text{m}$  以下の微小粒子の含有比率と容量維持率との関係を示す図である。

【図 8】 本発明の実施例 3 による再生正極活物質の密度  $2.5\text{g/cm}^3$  以下の低密度粒子の含有比率と放電容量との関係を示す図である。

【図 9】 本発明の実施例 4 による正極活物質の分級前の粒度分布を示す図である。

【図 10】 本発明の実施例 4 による正極活物質の分級後の粒度分布を示す図である。

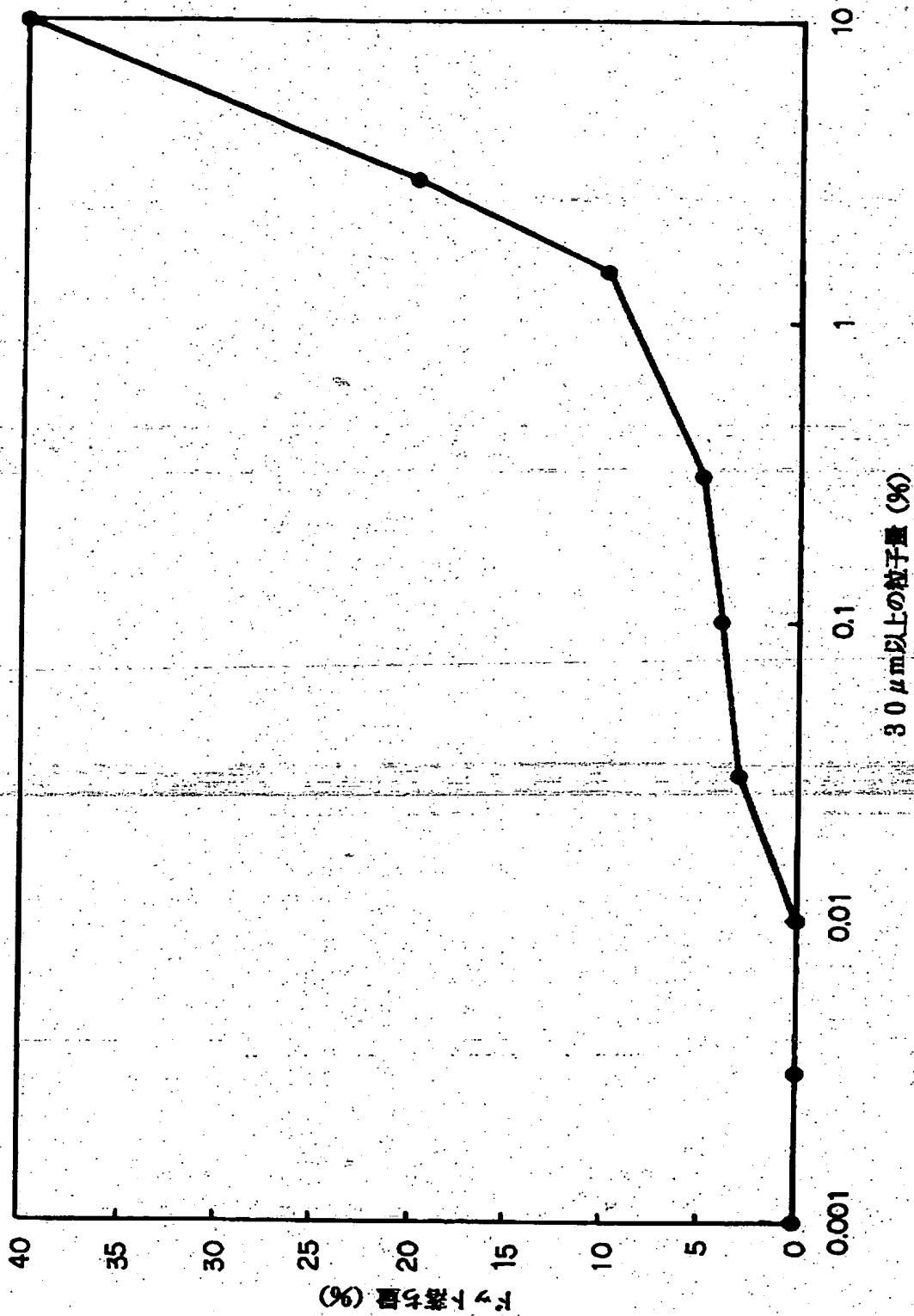
【図 11】 実施例 4 で分級した粗大粒子側の粒度分布を示す図である。

【図 12】 実施例 4 で分級した微小粒子側の粒度分布を示す図である。

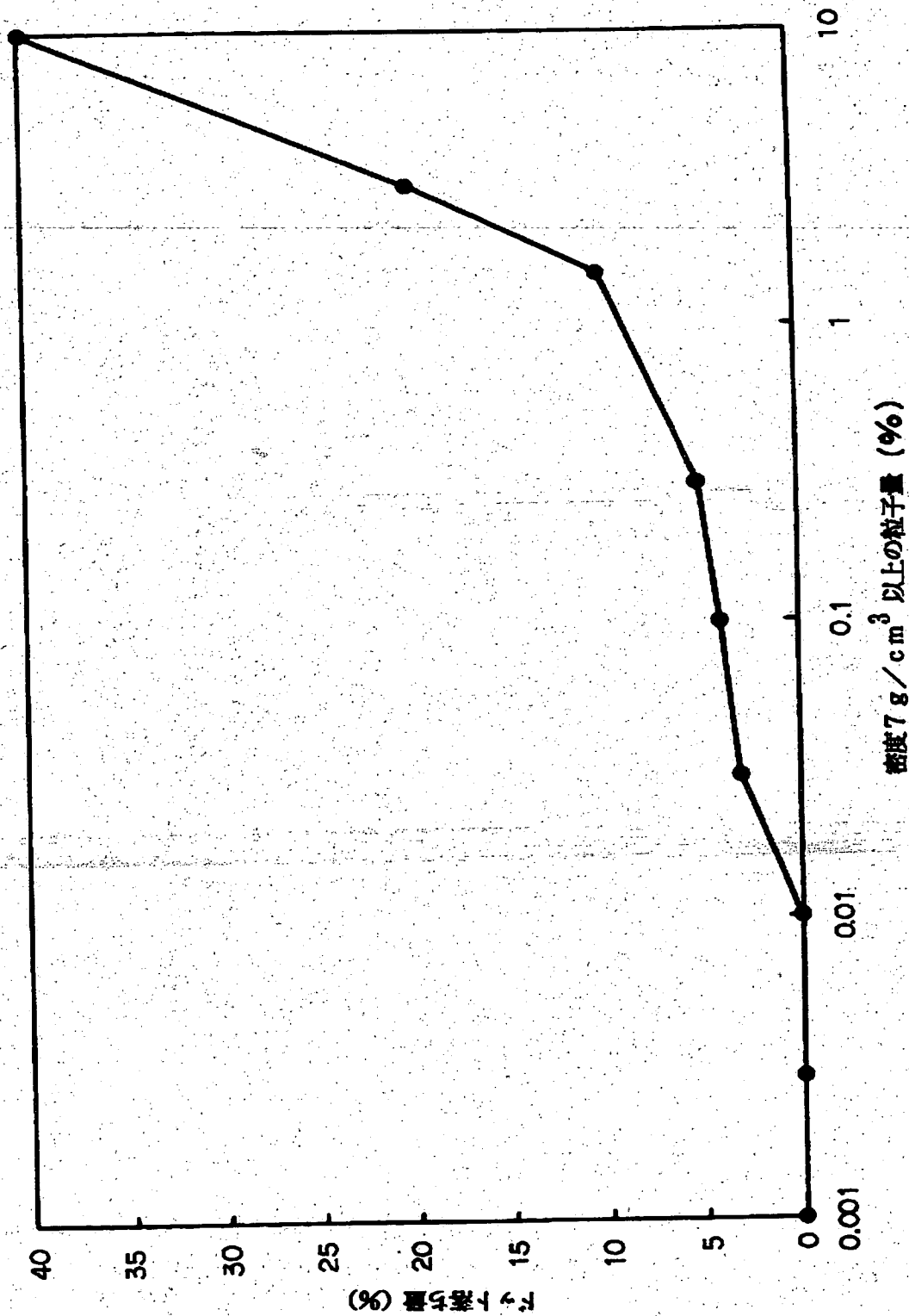
出願人                      株式会社 東芝  
代理人 弁理士          須 山 佐 一

【書類名】 図面

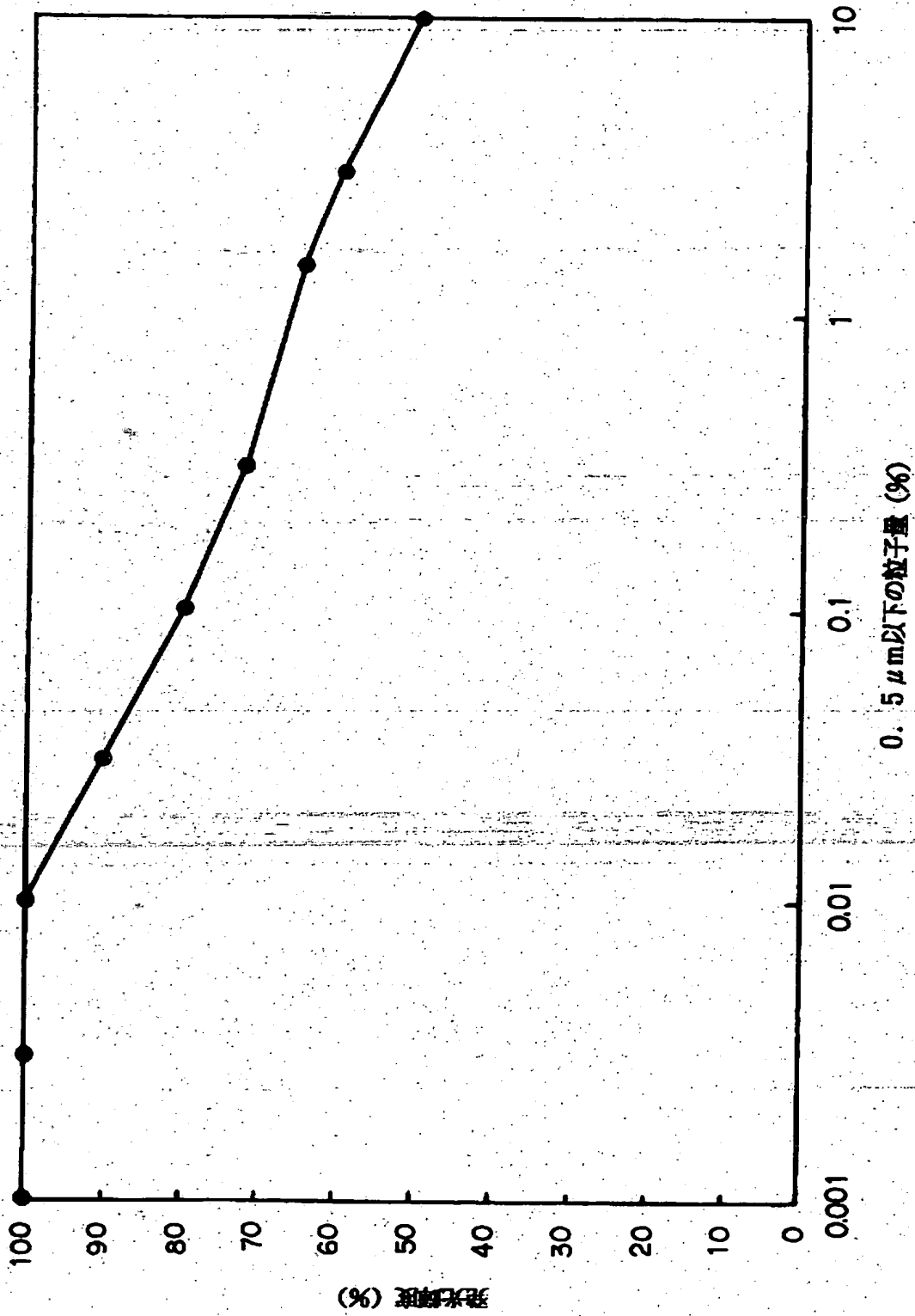
【図 1】



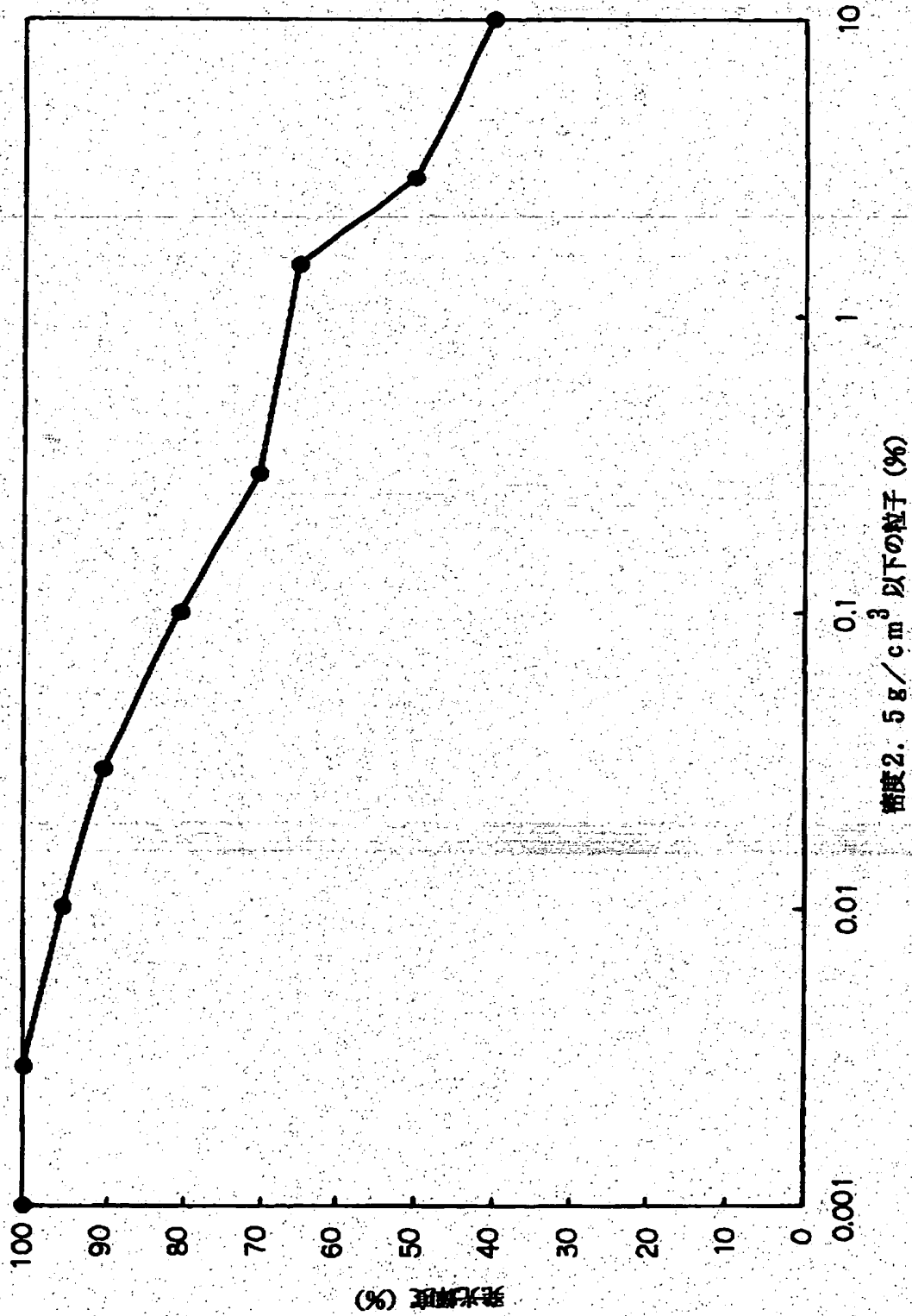
【図 2】



【図 3】

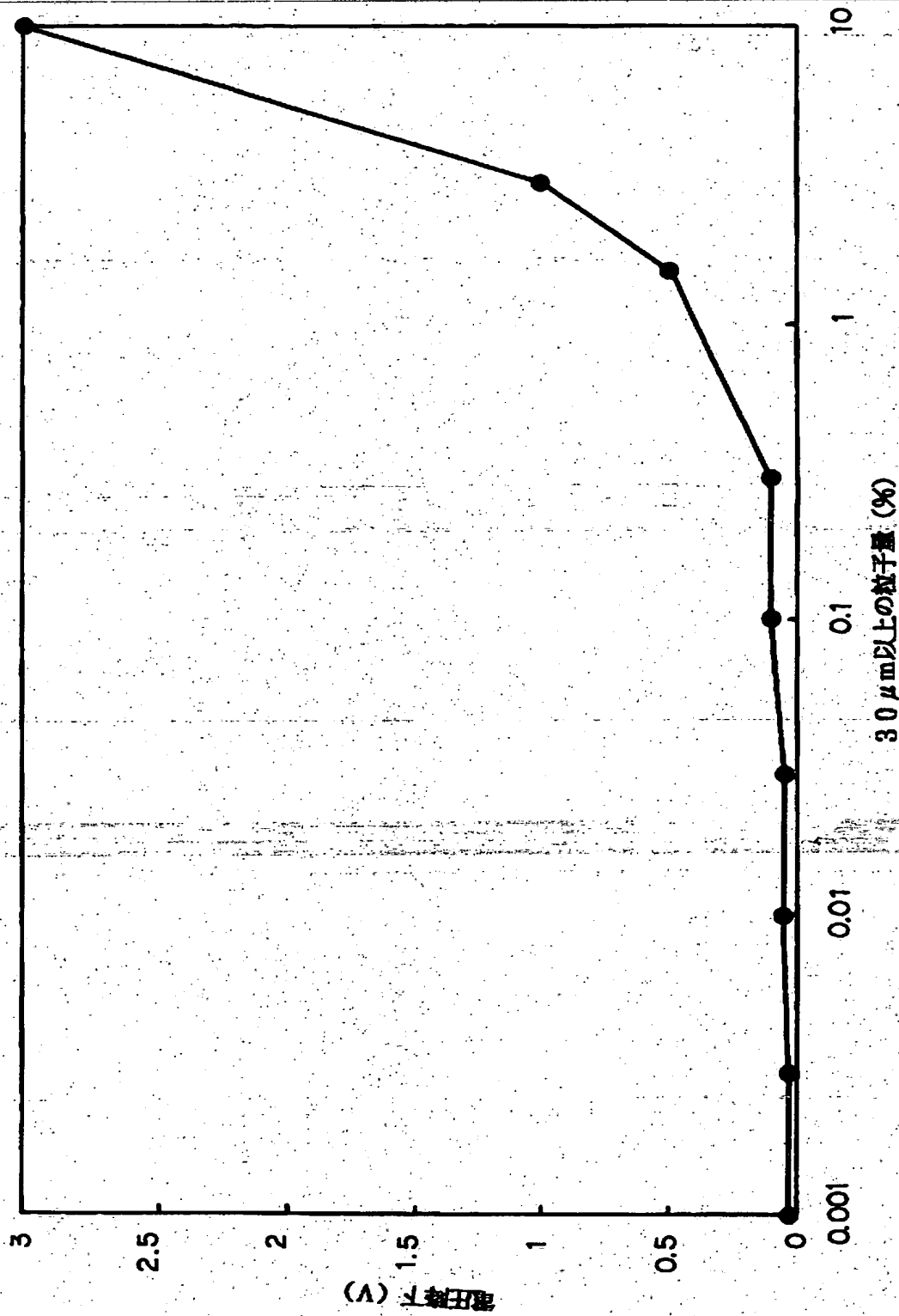


【図4】

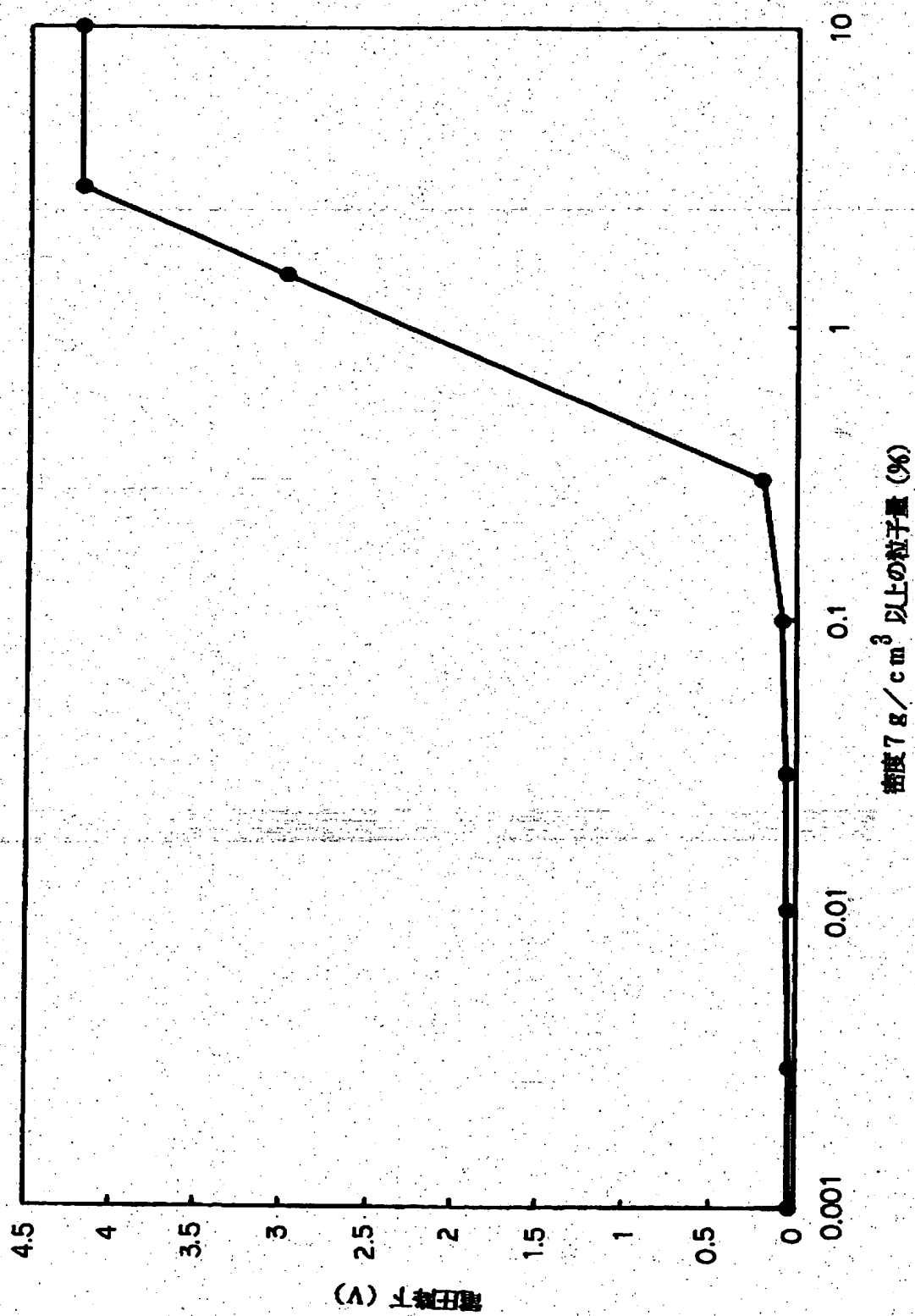




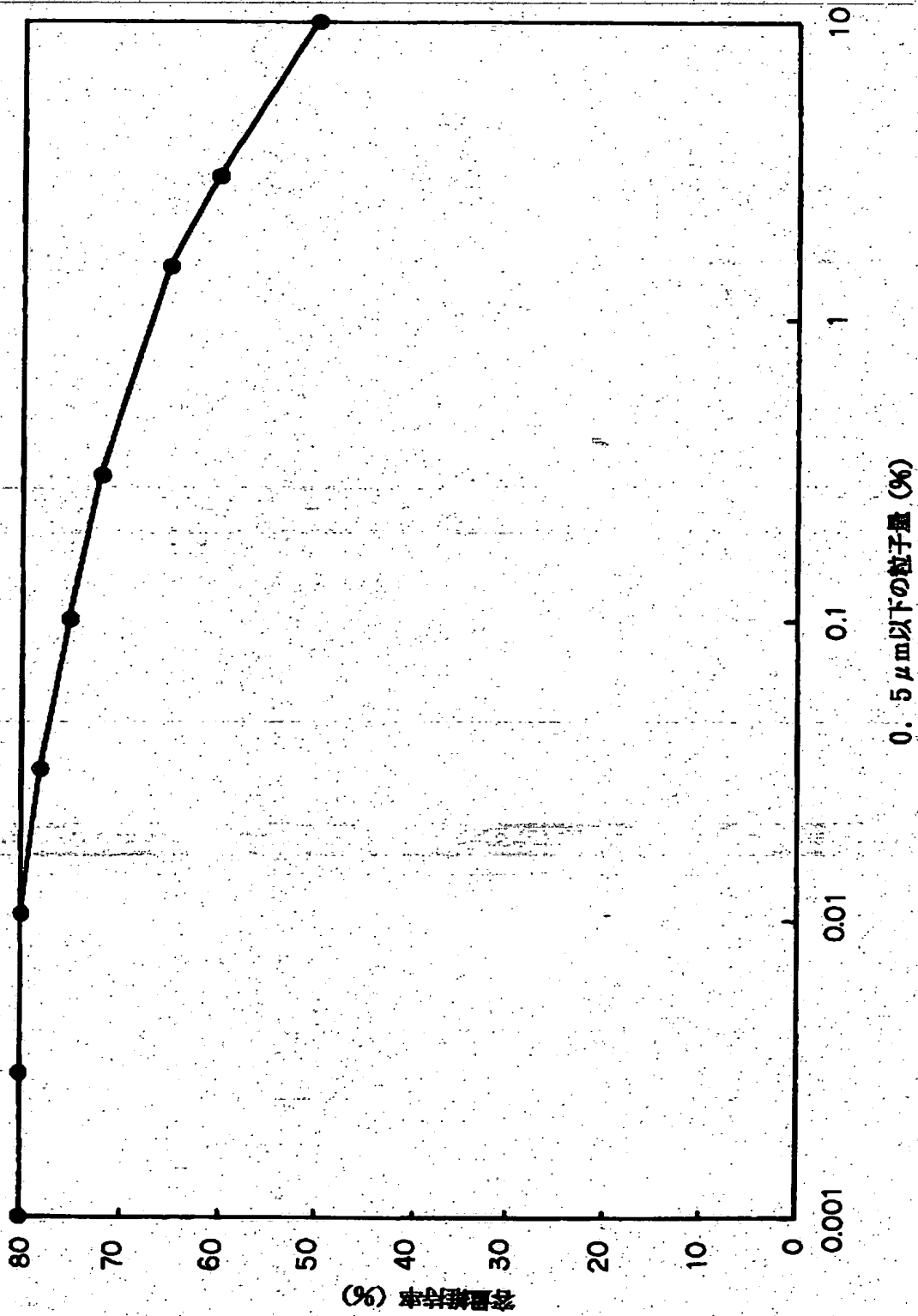
【図 5】



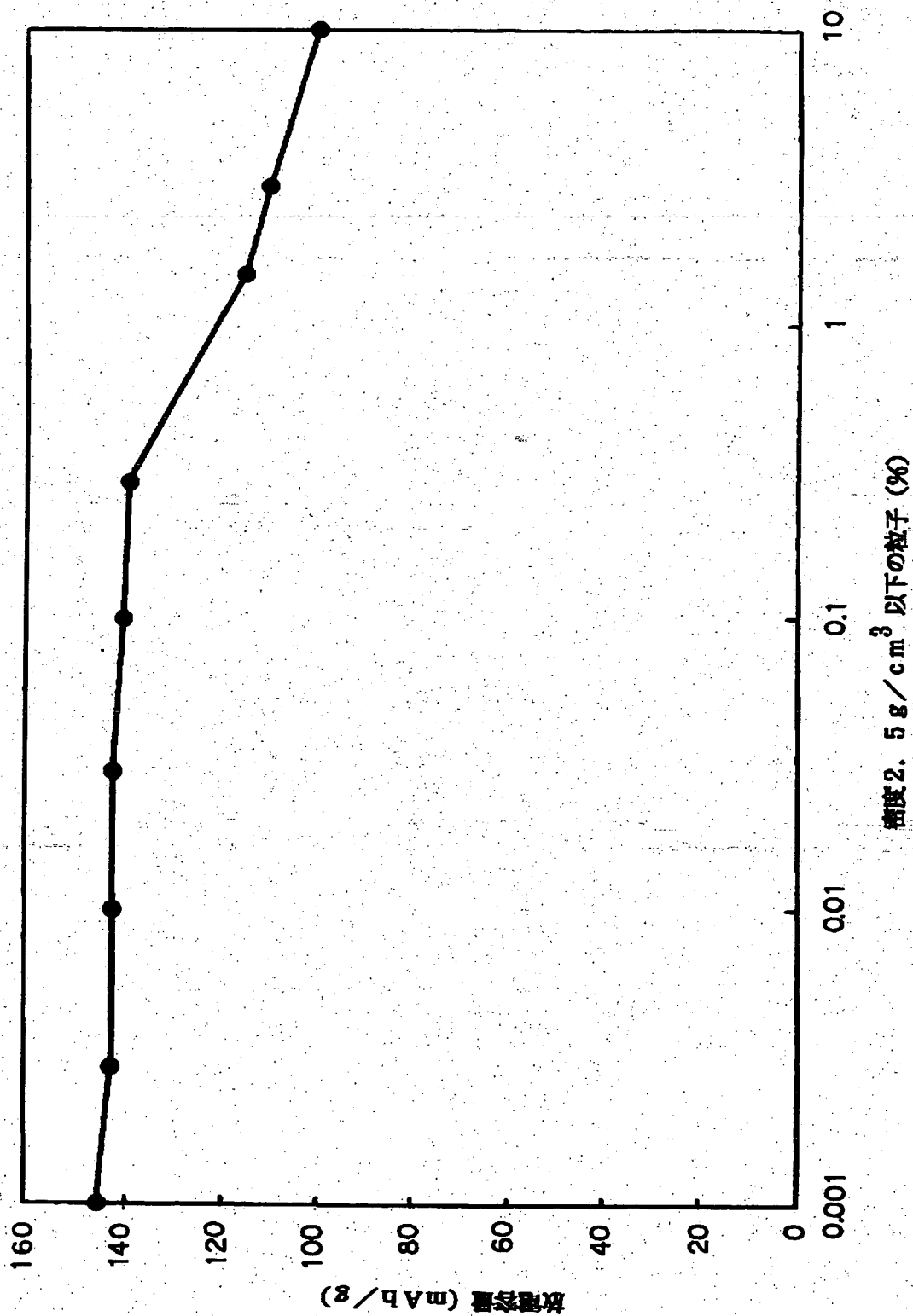
【図6】



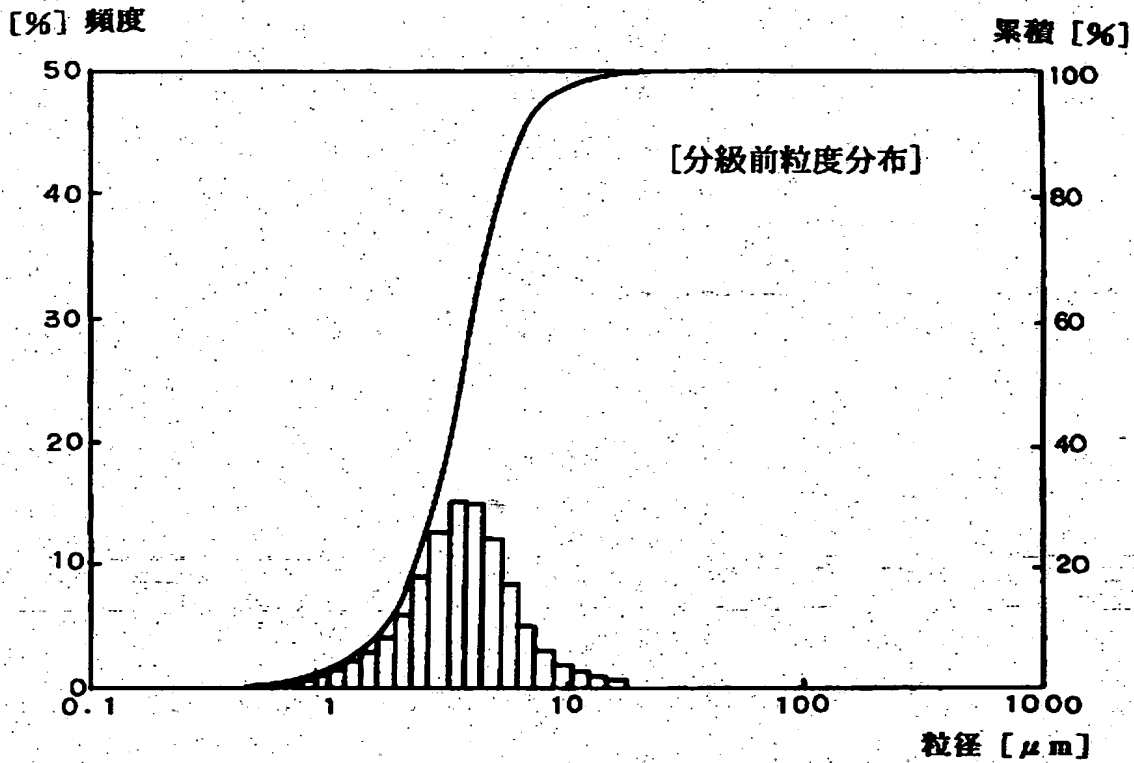
【図 7】



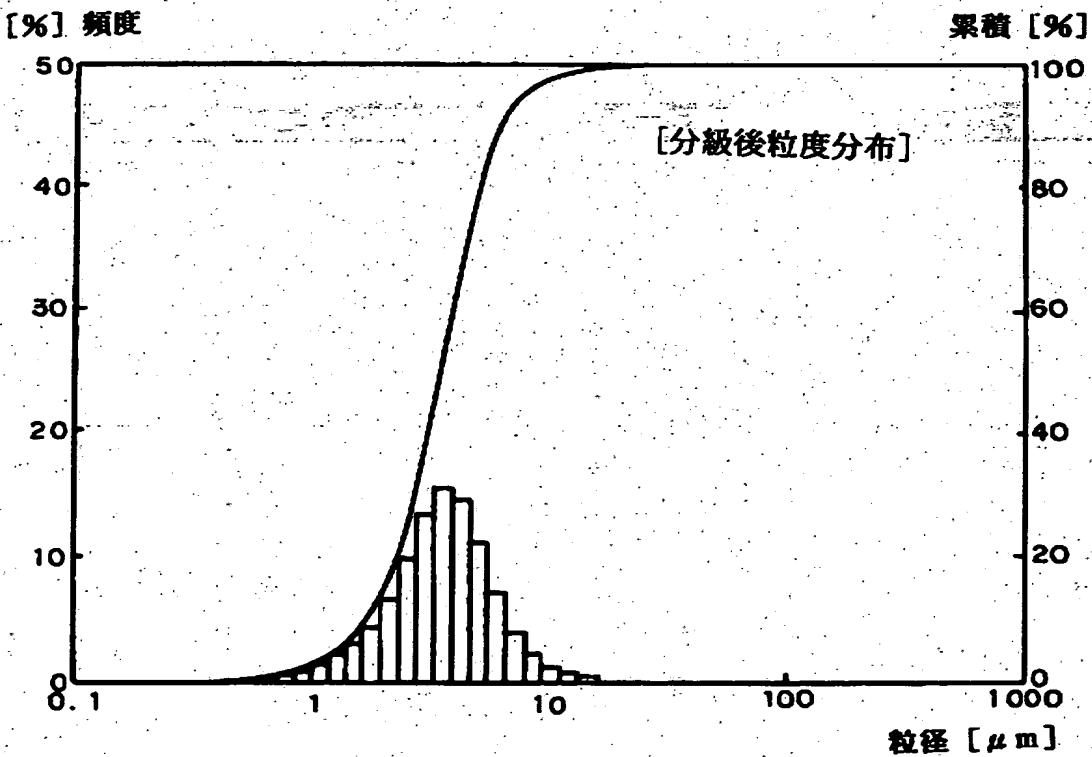
【図 8】



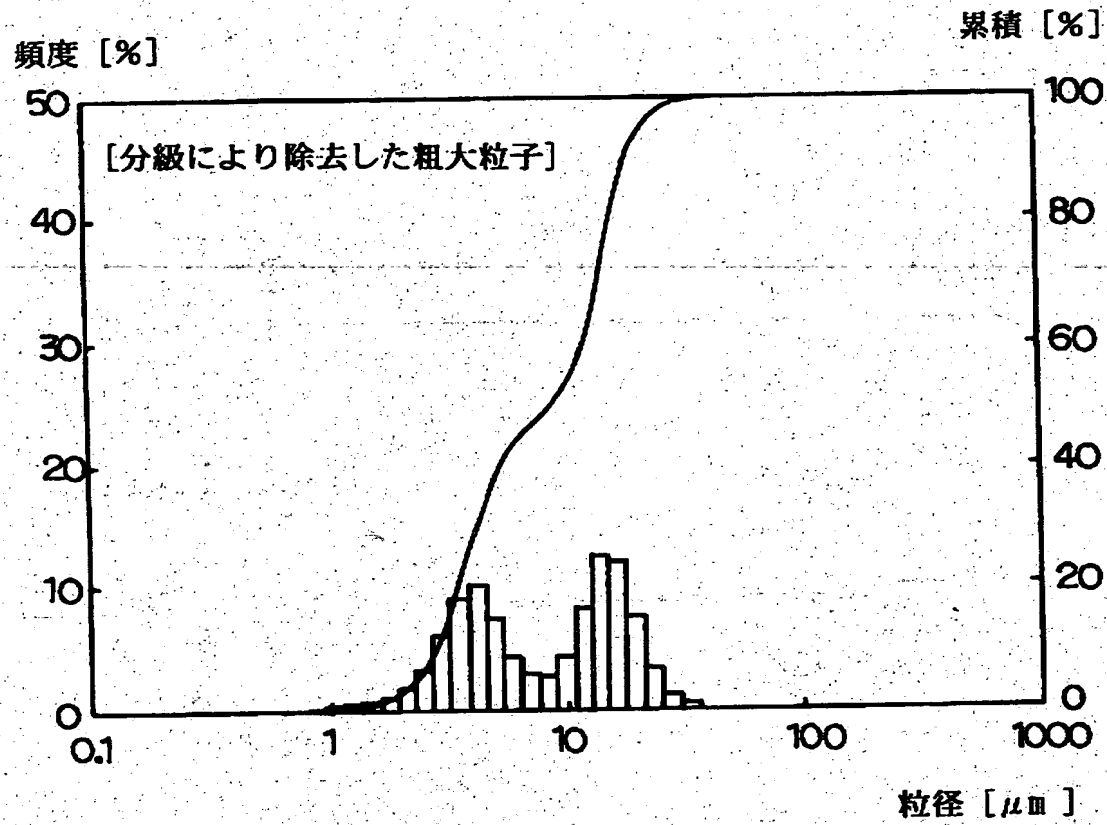
【図9】



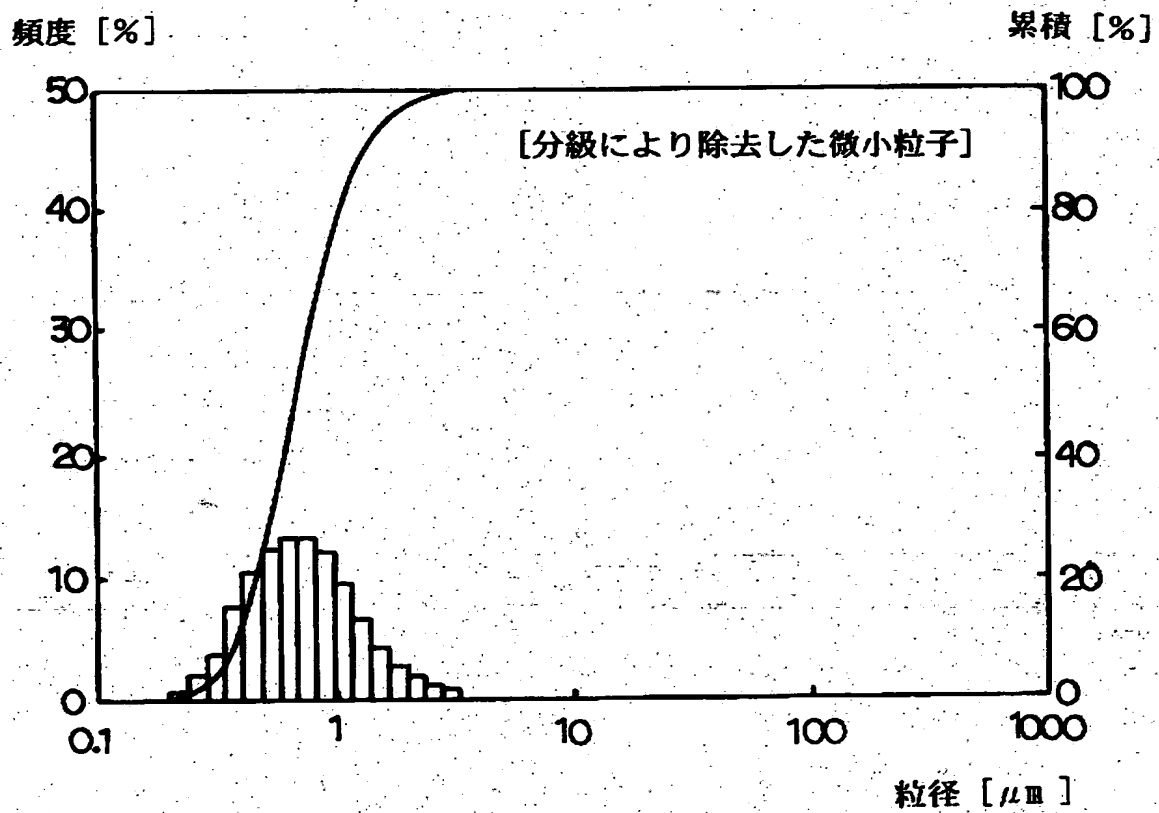
【図10】



【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子機能材料を再生するにあたり、回収、再生処理工程で混入する異物、不純物、微粉、凝集塊のような粗大粒子などを確実にかつ工業的に分離除去することによって、再生材料の特性を高めることを可能にする。

【解決手段】 電子部品の製造工程で生じた廃材または廃電子部品から電子機能材料を回収する工程と、この回収した電子機能材料を精製して、粉体状の電子機能材料を再生する工程とを有する電子機能材料の再生方法である。回収した電子機能材料を精製する過程で、粉体状電子機能材料を構成する粒子の粒径または密度に基づく抵抗力の差を利用して、粉体状電子機能材料から粗大粒子や高密度粒子、また微小粒子や低密度粒子を分離除去する。

【選択図】 図1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

氏 名 株式会社東芝

